

На правах рукописи

ОСИПОВА ОЛЬГА ЛЬВОВНА

**ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ
ПОЛИГАЛОГЕНАЛКАНОВ К ОЛЕФИНАМ В
ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ (II) И
МЕДИ(I)**

02.00.03 – Органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Казань – 2006

Работа выполнена на кафедре физической химии Химического института им. А. М. Бутлерова Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования "Казанский государственный университет им. В. И. Ульянова-Ленина" Министерства образования и науки Российской Федерации.

Научный руководитель:	кандидат химических наук, доцент Зазыбин Алексей Георгиевич
Официальные оппоненты	доктор химических наук, профессор Миронов Владимир Федорович кандидат химических наук, Курбангалиева Альмира Рафаэлевна
Ведущая организация	Казанский государственный технологический университет

Защита диссертации состоится 21 декабря 2006 года в 14 часов на заседании Диссертационного совета К 212.081.04 по химическим наукам при Казанском государственном университете им. В. И. Ульянова-Ленина по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлёвская, 18, Химический институт им. А. М. Бутлерова, Бутлеровская аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке им. Н.И. Лобачевского Казанского государственного университета.

Отзывы на автореферат просим присылать по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлёвская 18, Казанский государственный университет, Научная часть.

Автореферат разослан 18 ноября 2006 года.

Учёный секретарь
Диссертационного совета
кандидат химических наук, доцент

Шайдарова Л.Г.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. С каждым годом комплексы переходных металлов находят все большее применение в реакциях функционализации углеводов. Реакция присоединения полигалогеналканов по месту двойной связи, известная в литературе как реакция Хараша, является одним из представителей этого класса реакций. В литературе предложено четыре альтернативных механизма реакции присоединения по Харашу, однако критерии осуществления того или иного механизма до настоящего времени однозначно не установлены.

В качестве модельной была выбрана реакция присоединения тетрахлорметана к 1-гексену. Эта реакция, на наш взгляд, является удобной в плане установления основных кинетических закономерностей. Актуальность выбора данной реакции связана также с тем, что получаемые по ней продукты находят применение в качестве синтонов в синтезе полифункциональных ациклических и гетероциклических соединений (β -аминокислот, пиретроидов и других), а переработка тетрахлорметана, являющегося побочным продуктом современного органического синтеза, остается актуальной проблемой в связи с международными соглашениями о защите озонового слоя Земли.

К настоящему времени исследовано влияние каталитических количеств соединений различных переходных металлов на протекание реакции Хараша, однако в литературе нет упоминаний об использовании комплексов платины в подобных процессах. В связи с этим в качестве катализаторов нами были выбраны известные и новые комплексы Pt(II), а также соединения Cu(I), которые вызывают интерес исследователей как активные и недорогие катализаторы реакции Хараша и родственных процессов.

Цель работы. 1. Создание новых каталитических систем с высокой хемо- и региоселективностью, а также высокой активностью на основе комплексов платины(II) и меди (I) с N-тиофосфорилированными тиомочевинами и тиоамидами в качестве лигандов для реакции присоединения полигалогеналканов к олефинам.

2. Выявление влияния нуклеофилов на каталитическую активность полиядерных комплексов Cu(I) с N-тиофосфорилированными тиомочевинами и тиоамидами в качестве лигандов.

3. Обнаружение кинетических закономерностей реакции в присутствии изучаемых катализаторов.

4. Нахождение параметров, определяющих каталитическую активность металлокомплексов в реакции Хараша.

Научная новизна работы и выносимые на защиту положения. • Обнаружена каталитическая активность и селективность комплексов двухвалентной платины в реакциях присоединения полигалогенметанов к олефинам. Достигнут препаративный результат: выход 1,1,1,3-тетрахлоргептана в присутствии дихлоридного трифенилфосфинового комплекса платины (II) с добавкой карбоната калия и межфазного переносчика 18-Краун-6 при 120°C за 10.5 часов составил 90 %.

• Показано, что механизм реакции присоединения по Харашу в присутствии *cis*-PtCl₂(PPh₃)₂ соответствует известному механизму редокс-катализа, включающего образование трихлорметильного радикала.

• Выявлена зависимость активности катализаторов на основе комплексов платины (II), палладия (II) и родия (I) от концентрации гексахлорэтана в реакционных смесях и конических углов Θ фосфиновых лигандов.

• Обнаружена каталитическая активность, а также регио- и хемоселективность моно- и полиядерных комплексов меди(I) с N-тиофосфорилированными тиомочевинами и тиоамидами в качестве лигандов в реакции присоединения тетрахлорметана к олефинам и реакции полимеризации стирола. Получен синтетически значимый результат: выходы 1,1,1,3-тетрахлоргептана в присутствии комплексов **1** и **5** с добавкой прокаленного карбоната калия при 120°C за 10.5 часов составили 90%.

• Выявлено влияние нуклеофилов на каталитическую активность полиядерных комплексов Cu(I); разработана уникальная каталитическая система на основе полиядерных медных

комплексов с добавками 2,6-диметилпиридина, позволяющая осуществлять присоединение тетрахлорметана к неактивированным субстратам при 20-60⁰С. Обнаружена зависимость между каталитической активностью полиядерных медных комплексов в присутствии добавок нуклеофилов и основностью вводимых в реакционную систему сокатализаторов.

- Определены кинетические параметры реакции присоединения тетрахлорметана к 1-гексену и циклогексену в присутствии комплексов меди(I) с N-тиофосфорилированными тиомочевинами и тиамидами **3** и **12**. Полученные данные указывают на реализацию в реакции классического механизма редокс-катализа.

Практическая значимость работы. Синтезированы новые комплексы двухвалентной платины. Предложены новые каталитические системы на основе комплексов платины (II) и меди (I) для реакции присоединения полигалогеналканов к олефинам. Выявлены кинетические закономерности данной реакции, которые расширяют и углубляют знания в области металлокомплексного катализа.

Личный вклад автора заключается в исследовании кинетических закономерностей реакции присоединения полигалогеналканов к олефинам в присутствии каталитических количеств комплексов переходных металлов методом ГЖХ; математической обработке данных эксперимента (расчет констант скоростей, начальных скоростей, порядков по реагентам, конических углов лигандов); анализе литературных данных. Для исследований с привлечением узких специалистов (электрохимические исследования, элементный анализ, рентгеноструктурный анализ, исследования методами ГПХ, ЭПР, ИК, ЯМР ¹H и ³¹P спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии) автором были приготовлены серии образцов.

Апробация работы. Основные результаты данного исследования докладывались и обсуждались на итоговых научных конференциях КГУ (2004, 2006); IV Научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов НОЦ КГУ (Казань, 2004); Russian-UK Joint Meeting "Green Chemistry and Catalysis" (Moscow, 2004); 14 International symposium on homogeneous catalysis (Munich, Germany, 2004); VIII Молодежной научной школе-конференции по органической химии (Казань, 2005); IV Международной конференции молодых ученых по органической химии (Санкт-Петербург, 2005); Международной конференции «Физико-химические основы новейших технологий XXI века» (Москва, 2005); XIV Conference on the chemistry of phosphorus compounds (Kazan, 2005); XII International symposium on relations between homogeneous and heterogeneous catalysis (Florence, Italy, 2005); International conference "New methodologies and Techniques in organic chemistry" (Siena, Italy, 2005).

Публикации. По материалам диссертации опубликована одна статья в Журнале Общей Химии, одна статья в зарубежном журнале Journal of Molecular Catalysis и 10 тезисов докладов конференций различного уровня, которые написаны в соавторстве с доцентом А.Г. Зазыбиным, осуществлявшим руководство исследованием и принимавшим участие в обсуждении результатов. В выполнении отдельных разделов работы принимали участие студенты: Охотникова О.В. и Аристов И.В., которые под руководством автора выполняли дипломные работы.

Объем и структура работы. Диссертационная работа изложена на 145 страницах текста компьютерной верстки и содержит 30 таблиц, 12 рисунков, 22 схемы и 131 библиографическую ссылку.

Диссертация состоит из введения, литературного обзора (глава 1), тематически разделенного обсуждения результатов (главы 2 и 3), экспериментальной части (глава 4), выводов, списка цитируемой литературы и приложения. Первая глава посвящена современному состоянию проблемы разработки новых высокоэффективных каталитических систем функционализации углеводородов в рамках реакции Хараша. Во второй и третьей главах представлены результаты изучения каталитической активности систем на основе комплексов платины (II) и меди (I) соответственно. В четвертой главе приводятся описания методик синтеза соединений и проведения экспериментов.

Работа выполнена на кафедре физической химии Казанского государственного университета при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (грант А04-2.11-793), Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант 03-03-32372-а) и российско-американской программы "Фундаментальные исследования и высшее образование" BRNE 2004 (грант Y2-C-07-02).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ (II) В РЕАКЦИЯХ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ПОЛИГАЛОГЕНМЕТАНОВ К ОЛЕФИНАМ.

В качестве объектов исследования нами были выбраны легкодоступные продукты современного органического синтеза – альфа-олефины и тетрахлорметан, а также известные и впервые синтезированные комплексы платины (II) в качестве катализаторов. Комплексы платины (II), обладающие устойчивостью в условиях данной реакции, представляются нам хорошей моделью для изучения механизма реакции и, на основании этого направленного поиска оптимального катализатора.

Кроме того, мы ставим целью выявление параметров, определяющих каталитическую активность металлокомплексов в реакции Хараша (способность комплекса к генерации гексахлорэтана, конический угол лиганда).

Синтез и стабильность комплексов платины(II) в условиях реакции присоединения по Харашу.

Нами был синтезирован ряд новых (**10**, **11**, **19**, **21**, **25** на основании поисковой базы данных по химическим соединениям SciFinder) и известных комплексов платины (II) для дальнейшего их изучения на предмет каталитической активности в реакции Хараша (комплексы представлены в таблице 1). Состав и структура комплексов подтверждены методами элементного анализа, ИК- и ^1H , ^{31}P ЯМР-спектроскопии, а для *цис*-дихлоробис(пара-(*N,N*-диметиламино)фенилдипропилфосфин-Р)платины (II) – методом рентгеноструктурного анализа (рис. 1).

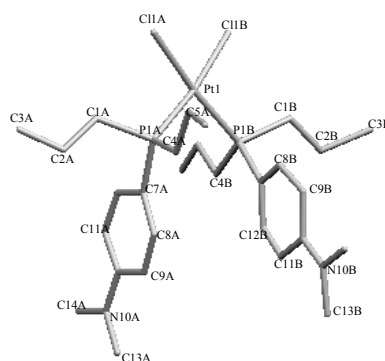


Рис. 1. Молекулярная структура комплекса *цис*- $\text{PtCl}_2[\text{PPr}_2(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)]_2$.

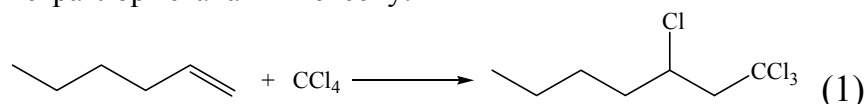
Стабильность комплексов в условиях реакции стала предметом отдельного изучения. Методом ЯМР ^{31}P спектроскопии было установлено, что комплекс $\text{PtI}_2(\text{P-}i\text{-Tol}_3)_2$ (аналогично все исследованные платиновые йодидные комплексы) нестабилен в условиях

реакции присоединения тетрахлорметана к олефинам и через 2 часа почти полностью переходит в соответствующий дихлоридный комплекс.

Дихлоридные платиновые комплексы напротив стабильны в реакционных условиях. Кинетическая кривая не выходит на насыщение и после 140 часов от начала реакции.

Каталитическая активность и селективность платиновых комплексов в реакциях присоединения полигалогенметанов к олефинам.

Следующей целью было исследование полученных металлокомплексов на наличие каталитической активности в реакции Хараша. В качестве модельной была выбрана реакция присоединения тетрахлорметана к 1-гексену:



Типичные реакции проводились в системе тетрахлорметан-1-гексен-ацетонитрил (избыток тетрахлорметана 30% по молям по отношению к алкену), $t=120^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{Pt}}=0.01\text{-}0.5$ мол. %. При данных условиях нами впервые была обнаружена каталитическая активность платиновых комплексов в реакции присоединения по Харашу. Более того, по сравнению с известными каталитическими системами присоединения по Харашу разработанная нами система имеет некоторые преимущества. В описанных в литературе каталитических системах используется, как правило, большой избыток CCl_4 по отношению к алкену (от 5:1 до 16:1; Tsuji J., 1985). В присутствии исследуемых нами комплексов реакция присоединения осуществляется с высокой селективностью при молярном соотношении алкен: $\text{CCl}_4=1.3:1$. Кроме того, нам удалось осуществить реакцию присоединения при концентрации катализатора 0.01 мол. %, что на порядки ниже, чем концентрации известных из литературы катализаторов, содержащих например Ru (II) (5 мол. %; Edlin C.D., 2006) и Pd (II) (7 мол. %; Днепровский А.С., 2003).

Данные по каталитической активности платиновых комплексов представлены в таблице 1. Видно, что наибольшая каталитическая активность наблюдается в случае комплексов со стибиновыми лигандами (превышение до 600 раз скорости некаталитической реакции). Такой высокий каталитический эффект может быть обусловлен электронными свойствами и стерической загруженностью лигандов.

Так, в ходе каталитического цикла предполагается переход Pt(II)-Pt(III), то есть платина становится более электроотрицательной, и, чтобы ее стабилизировать, сильноэлектроотрицательное окружение не нужно. Это предположение подтверждается получением более высоких выходов основного продукта присоединения в присутствии дийодидных платиновых комплексов по сравнению с аналогичными дихлоридными. Таким образом возможно, что менее электроотрицательные и электронодонорные “соседи” у атома платины (такие, как сурьма по сравнению с мышьяком и фосфором) способствуют проявлению более высокой каталитической активности.

В случае платиновых комплексов нами обнаружено, что скорость реакции присоединения снижается при добавлении трифенилфосфина, что, скорее всего, является свидетельством формирования активного 14-электронного платинового комплекса в результате обратимой диссоциации лиганда. Диссоциация, по-видимому, должна легче всего протекать в случае фосфиновых комплексов, что можно доказать уменьшением стерических эффектов заместителей у атома E в ряду $\text{PPh}_3 > \text{AsPh}_3 > \text{SbPh}_3$ (в качестве меры стерического фактора использованы стандартизованные значения конических углов для EPh_3 , равные 150 , 147 и 143° для $\text{E}=\text{P}$, As и Sb соответственно; Haszeldine R.N., 1974).

Из таблицы 1 видно, что в ряду $\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, $\text{PtCl}_2(\text{AsPh}_3)_2$ и $\text{PtCl}_2(\text{SbPh}_3)_2$ каталитическая активность изменяется нелинейно. Так, при переходе от трифенилфосфинового к трифениларсиновому платиновому комплексу электронный и стерический факторы изменяются, а начальная скорость как параметр каталитической активности остается

практически одинаковой. На основании этого можно предположить, что во влиянии на активность катализаторов существует конкуренция электронного и стерического факторов. У $\text{PtCl}_2(\text{AsPh}_3)_2$ эти факторы уравниваются, а у $\text{PtCl}_2(\text{SbPh}_3)_2$ влияние электронного фактора становится преимущественным.

Таблица 1. Начальные скорости W_0^a реакции присоединения CCl_4 к 1-гексену в присутствии комплексов Pt(II) ($t=120^\circ\text{C}$, 1-гексен: CCl_4 : $\text{CH}_3\text{CN}=1:1.3:2.4$ по молям, вакуумная дегазация, содержание продукта определялось методом ГЖХ).

№	Катализатор	$C_{\text{Pt}} \cdot 10^3$, моль*л ⁻¹	$W_0 \cdot 10^6$, моль*л ⁻¹ *с ⁻¹
-	без катализатора	-	1.0±0.17
1	$\text{PtI}_2(\text{PPh}_3)_2$	3.2	7.2±0.5
2	$\text{PtI}_2(\text{COD})$	5.8	2.6±0.17
3	$\text{PtCl}_2(\text{COD})$	9.1	1.8±0.1
4	<i>транс</i> - $\text{PtCl}_2(\text{SMe}_2)_2$	4.2	2.1±0.2
5	$\text{PtCl}_2(\text{dmphen})$	4.2	6.6±0.19
6	<i>цис</i> - $\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2$	4.2	17.3±1.17
7	<i>цис</i> - $\text{PtCl}_2(\text{P-}m\text{-Tol}_3)_2$	11.6	3.3±0.1
8	<i>цис</i> - $\text{PtCl}_2[\text{P}(\text{NEt}_2)_3]_2$	4.2	27.0±4.0
9	<i>транс</i> - $\text{PtCl}_2[\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})_3]_2$	4.2	5.0±0.1
10	<i>цис</i> - $\text{PtCl}_2[\text{PPr}_2(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)]_2$	4.2	4.0±0.2
11	<i>цис</i> - $\text{PtCl}_2[\text{PPh}_2(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl})]_2$	4.2	12±0.8
12	$\text{PtCl}_2(\text{Ph}_2\text{PCN})_2$	4.2	7.3±0.2
13	$\text{PtCl}_2[\text{PEt}_3]_2$	4.2	1.0±0.11
14	<i>цис</i> - $\text{PtCl}_2[\text{P}(\text{OMe})_3]_2$	4.2	3.6±0.09
15	<i>цис</i> - $\text{PtCl}_2[\text{P}(\text{OEt})_3]_2$	4.2	1.0±0.13
16	<i>цис</i> - $\text{PtCl}_2[\text{P}(\text{O-}i\text{-Pr})_3]_2$	4.2	1.0±0.15
17	<i>цис</i> - $\text{PtCl}_2[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$	4.2	3.0±0.3
18	$\text{PtCl}_2[\text{As}(i\text{-Pr})_3]_2$	4.2	9.0±0.5
19	$\text{PtCl}_2[\text{As}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_3]_2$	4.2	12.0±1.7
20	<i>цис</i> - $\text{PtCl}_2(\text{AsPh}_3)_2$	4.2	18±2.0
21	$\text{PtCl}_2[\text{As}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl})_3]_2$	4.2	4±0.5
22	<i>цис</i> - $\text{PtCl}_2(\text{SbPh}_3)_2^6$	4.2	400±20
23	<i>цис</i> - $\text{PtCl}_2(\text{SbPh}_3)_2^B$	4.2	23.0±1.6
24	$\text{PtCl}_2(\text{Sb-}p\text{-Tol}_3)_2^6$	4.2	600±22
25	$\text{PtCl}_2[\text{Sb}(2,4,6\text{-(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3)_2]_2^6$	4.2	12±2.0

^a При определении W_0 конверсия 1-гексена не превышает 1%.

⁶ После 30 минут термостатирования наблюдается выпадение металлической платины, которая не вносит вклада в увеличение скорости.

^B $t=100^\circ\text{C}$.

Все изученные нами каталитические системы на основе комплексов платины(II) в реакции присоединения тетрахлорметана к 1-гексену показали высокую хемоселективность. По данным хромато-масс-спектрометрии содержание побочных продуктов (продукты метатезиса связей С-Н алкена и С-Cl тетрахлорметана) составило менее 1% по сравнению с основным продуктом присоединения 1,1,1,3-тетрахлоргептаном (после 10.5 часов термостатирования при $t=120^\circ\text{C}$).

Также в качестве возможных побочных процессов можно рассматривать реакцию изомеризации 1-гексена. Однако изученные комплексы платины(II) не являются активными катализаторами изомеризации алкенов в реакционных условиях. Только циклооктадиеновые

комплексы **2** и **3** показали активность в отношении изомеризации 1-гексена. Так, за 10 часов при 120⁰С около трети всего 1-гексена конвертируется в смесь цис- и транс-изомеров 3-гексена и 2-гексена.

Региоселективность реакции в случае различных терминальных алкенов – 1-гексена, 1-гептена, 1-октена – одинакова: происходит присоединение трихлорметильного фрагмента к концевому атому углерода. Взаимодействие с циклогексеном протекает с образованием почти эквимольной смеси цис- и транс- аддуктов. Скорость присоединения к 1-гептену и 1-октену ниже, чем для гексена-1. Циклогексен примерно в шесть раз менее активен, чем октен-1.

Взаимодействие гексена-1 со смесью CBr₄ – CCl₄ приводит к образованию не только 1,1,1,3-тетрахлоргептана и 1,1,1,3-тетрабромгептана, но и продуктов перекрестного присоединения, содержащего атомы хлора и брома.

Нас интересовала возможность препаративного использования реакции. Был получен синтетически значимый результат: выход 1,1,1,3-тетрахлоргептана в присутствии *цис*-PtCl₂(PPh₃)₂ с добавкой прокаленного карбоната калия и межфазного переносчика 18-краун-6 при 120⁰С за 10.5 часов составил 90 % (таблица 2).

Таблица 2. Выходы 1,1,1,3-тетрахлоргептана за 10.5 часов (t=120⁰С, 1-гексен:CCl₄:CH₃CN=1:1.3:2.4 по молям, краун : K₂CO₃=2:1 по молям, масса поташа десятикратно превышает массу катализатора).

Катализатор	C _{Pt} *10 ³ , моль*л ⁻¹	Выход 1,1,1,3-тетрахлоргептана, %
без катализатора	-	0.7
PtI ₂ (PPh ₃) ₂ ^a	1.7	15.1
PtI ₂ (COD) ^a	5.8	3.4
PtI ₂ [P(<i>m</i> -CH ₃ C ₄ H ₆)] ₂ ^a	11.5	15.7
PtI ₂ [P(<i>m</i> -CH ₃ C ₄ H ₆)] ₂ +K ₂ CO ₃	12.3	23.7
<i>цис</i> -PtCl ₂ [P(<i>m</i> -CH ₃ C ₄ H ₆)] ₂	4.2	3.1
<i>цис</i> -PtCl ₂ [P(<i>m</i> -CH ₃ C ₄ H ₆)] ₂ + K ₂ CO ₃	10.7	50.4
<i>цис</i> -PtCl ₂ (PPh ₃) ₂	4.2	12.8
<i>цис</i> -PtCl ₂ (PPh ₃) ₂ + K ₂ CO ₃	13.1	46.4
<i>цис</i> -PtCl₂(PPh₃)₂+ K₂CO₃+18-краун-6	4.2	90.5
<i>цис</i> -PtCl ₂ [P(NEt ₂) ₃] ₂	4.2	9
<i>транс</i> -PtCl ₂ [P(CH ₂ CH ₂ CN) ₃] ₂	4.2	10
<i>цис</i> -PtCl ₂ [PPr ₂ (<i>p</i> -C ₆ H ₄ NMe ₂)] ₂	4.2	40
PtCl ₂ (Ph ₂ PCN) ₂	4.2	1.7

Влияние карбоната калия может быть связано с образованием более активных комплексов Pt (0), как это предполагалось ранее для систем, содержащих тетрахлорметан, карбонат калия и фосфиновые комплексы палладия (Grigg R., 1987).

Таблица 2 (продолжение). Выходы 1,1,1,3-тетрахлоргептана за 10.5 часов ($t=120^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{Pt}}=4.2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 1-гексен: CCl_4 : $\text{CH}_3\text{CN}=1:1.3:2.4$ по молям).

Катализатор	Выход 1,1,1,3-тетрахлоргептана, %
<i>цис</i> - $\text{PtCl}_2[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$	10
<i>цис</i> - $\text{PtCl}_2[\text{P}(\text{OPh})_3]_2 + \text{K}_2\text{CO}_3$	29
$\text{PtCl}_2[\text{PEt}_3]_2$	0.7
<i>цис</i> - $\text{PtCl}_2[\text{P}(\text{OMe})_3]_2$	2.5
<i>цис</i> - $\text{PtCl}_2[\text{P}(\text{OEt})_3]_2$	0.7
<i>цис</i> - $\text{PtCl}_2[\text{P}(\text{O}-i\text{-Pr})_3]_2$	0.7
<i>цис</i> - $\text{PtCl}_2[\text{PPh}_2(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl})]_2$	1.4
$\text{PtCl}_2(\text{dmphen})$	4.6
<i>транс</i> - $\text{PtCl}_2(\text{SMe}_2)_2$	1.4
$\text{PtCl}_2(\text{COD})$	0.9
$\text{PtCl}_2[\text{As}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_3]_2$	6
$\text{PtCl}_2[\text{As}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl})_3]_2$	3.6
<i>цис</i> - $\text{PtCl}_2(\text{AsPh}_3)_2$	2
<i>цис</i> - $\text{PtCl}_2(\text{AsPh}_3)_2 + \text{K}_2\text{CO}_3$	20
$\text{PtCl}_2[\text{As}(i\text{-Pr})_3]_2$	5
<i>цис</i> - $\text{PtCl}_2(\text{SbPh}_3)_2$	11
<i>цис</i> - $\text{PtCl}_2(\text{SbPh}_3)_2 + \text{K}_2\text{CO}_3$	12.2
$\text{PtCl}_2(\text{Sb-}p\text{-Tol}_3)_2$	12
$\text{PtCl}_2[\text{Sb}(2,4,6\text{-(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2)_3]_2$	7.9

^a Через 2 часа при 120°C почти полностью переходят в $\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2$.

Механизм реакции присоединения.

С целью изучения механизма мы определили порядки по реагентам. Было выяснено, что реакция описывается уравнением нулевого порядка по 1-гексену, второго - по тетрахлорметану и первого - по катализатору *цис*- $\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2$. Реакция также характеризуется ненулевым порядком по ацетонитрилу.

Нами установлено, что скорость реакции снижается при добавлении трифенилфосфина, что скорее всего является свидетельством обратимой диссоциации лиганда в ходе каталитического цикла.

Реакция, катализируемая *цис*- $\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, также существенно замедляется в присутствии традиционных ингибиторов радикальных реакций – бензохинона и йода. Скорость каталитической реакции в присутствии бензохинона уменьшается на порядок. Йод замедляет реакцию до уровня ниже некаталитической реакции.

Таким образом, полученные нами кинетические данные позволяют предположить для *цис*- $\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ механизм, близкий к механизму редокс-катализа, который является весьма распространенным при использовании каталитических систем на основе многих переходных металлов.

Второй порядок по тетрахлорметану, ранее не встречавшийся в каталитических системах, в которых реализуется механизм редокс-катализа, может быть обусловлен уменьшением селективности присоединения при низких концентрациях тетрахлорметана, что может приводить к формальному увеличению порядка по CCl_4 .

Доказательством участия трихлорметильного радикала в каталитическом цикле может служить обнаружение продукта его димеризации – гексахлорэтана (в отсутствие алкена).

Дополнительным доказательством реализации механизма редокс-катализа служит обнаружение в ЭПР-спектре реакционной смеси в присутствии *цис*- $\text{PtCl}_2(\text{SbPh}_3)_2$ сигнала от

Pt(III) ($g_0=2.031$; рис.2). Сигнал идентифицирован на основании сопоставления с литературными данными (Blake A., 1987).

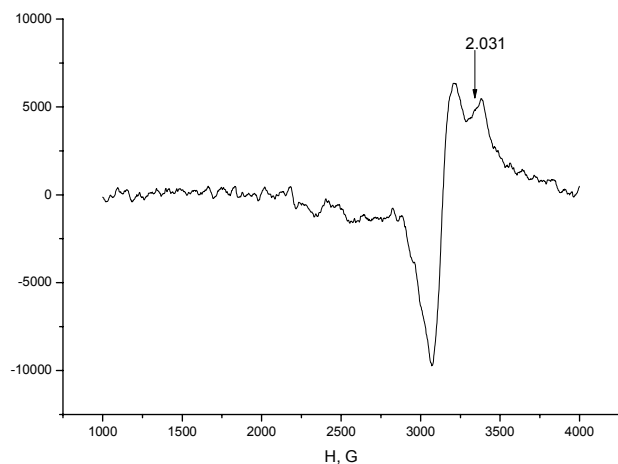


Рис. 2. ЭПР-спектр реакционной смеси.

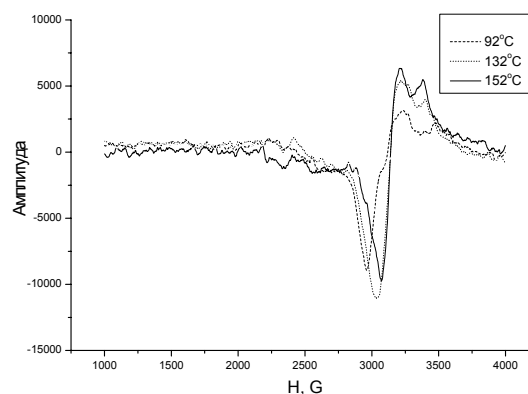


Рис. 3. Температурная зависимость формы ЭПР-спектра.

Таким образом, на основании полученных кинетических данных нами предложен каталитический цикл реакции присоединения тетрахлорметана к 1-гексену в присутствии *цис*-PtCl₂(PPh₃)₂ (рис. 4).

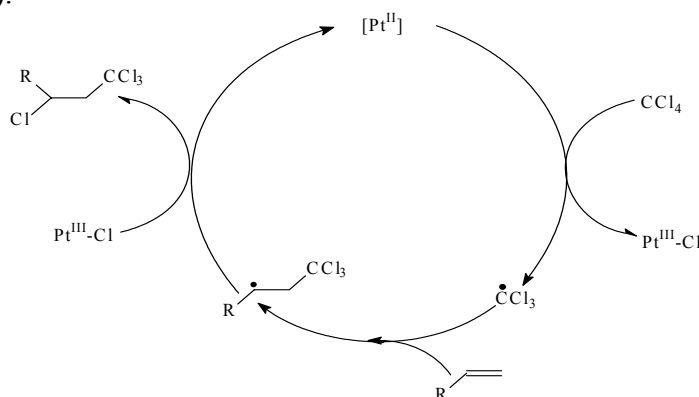


Рис. 4. Предполагаемый каталитический цикл реакции присоединения тетрахлорметана к 1-гексену в присутствии *цис*-PtCl₂(PPh₃)₂ (R = н-С₄Н₉).

На рис.4 активная форма катализатора участвует в образовании трихлорметильного радикала и регенерируется на конечной стадии. Предложенная схема совпадает с механизмом редокс-катализа.

Параметры, определяющие каталитическую активность металлокомплексов в реакции Хараша.

Знание факторов, влияющих на каталитическую активность металлокомплексов в реакции Хараша, позволило бы целенаправленно осуществлять подбор оптимального лигандного окружения, не осуществляя перебор катализаторов “вслепую”.

В поисках параметров, определяющих каталитическую активность металлокомплексов в реакции присоединения тетрахлорметана к 1-гексену, мы обнаружили зависимость между активностью катализаторов и их способностью генерировать гексахлорэтан (гексахлорэтан -

продукт димеризации трихлорметильного радикала; табл. 3). Ранее в литературе подобная корреляция не была описана.

Таблица 3. Сопоставление выходов 1,1,1,3-тетрахлоргептана и концентрации гексахлорэтана в системе $\text{CCl}_4\text{-CH}_3\text{CN}$ за 10.5 часов при 120°C ($R=0.95$; здесь представлены только те комплексы, в присутствии которых был обнаружен C_2Cl_6).

Комплекс	$\text{C}(\text{C}_2\text{Cl}_6)$, ммоль*л ⁻¹	Выход, %
<i>цис</i> - $\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2$	1.85	12.8
$\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$	2.55	12.2
<i>цис</i> - $\text{PtCl}_2(\text{P-}m\text{-Tol}_3)_2$	0.30	3.1
<i>цис</i> - $\text{PtCl}_2(\text{AsPh}_3)_2$	0.07	2.0
$\text{PdCl}_2(3\text{-метилпиридин})_2$	0.70	2.0
$\text{PtCl}_2(\text{Ph}_2\text{PCN})_2$	0.26	1.6
<i>цис</i> - $\text{PtCl}_2[\text{PPh}_2(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl})]_2$	0.16	1.4
$\text{PdCl}_2(\text{хинолин})_2$	0.31	1.4
<i>транс</i> - $\text{PtCl}_2(\text{SMe}_2)_2$	0.38	1.4
PtCl_2COD	0.10	0.9
$\text{PtCl}_2(\text{PEt}_3)_2$	0.18	0.7
<i>цис</i> - $\text{PtCl}_2[\text{P}(\text{OEt})_3]_2$	0.15	0.7
<i>цис</i> - $\text{PtCl}_2[\text{P}(\text{O-}i\text{-Pr})_3]_2$	0.13	0.7
без катализатора	0.13	0.7

Из таблицы 3 видно, что с повышением концентрации C_2Cl_6 в реакционных смесях (в отсутствие алкена) наблюдается тенденция к возрастанию выхода основного продукта (при использовании того же катализатора в присутствии алкена).

Известно, что на скорость реакции присоединения по Харацу может оказывать влияние стерический фактор. Для оценки стерической загруженности ряда изучаемых комплексов были использованы значения конических углов лигандов (таблица 4), определенных из данных рентгеноструктурного анализа (использовалась Кембриджская рентгеноструктурная база данных CCDC ConQuest 1.6 CSP версии 5.25; расчеты проводились в программе “Mercury 1.2”). При расчетах использовалась методика, описанная (Müller T., 1995); данная методика применима только для фосфиновых лигандов.

Таблица 4. Сопоставление выходов 1,1,1,3-тетрахлоргептана и конических углов Θ лигандов в металлокомплексах.

Комплекс	$\Theta, ^\circ$	Выход, %
<i>транс</i> - $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$	144.7	15.7
<i>транс</i> - $\text{PtI}_2(\text{PPh}_3)_2$	145.5	15.1
<i>цис</i> - $\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2$	150.2	12.8
$\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$	151.2	12.2
<i>транс</i> - $\text{PtCl}_2(\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})_3)_2$	154.28	10.1
<i>цис</i> - $\text{PtCl}_2(\text{P-}m\text{-Tol}_3)_2^a$	160.6	3.1

^aГеометрия молекулы рассчитана квантово-химическим методом на уровне DFT.

Нами была получена прямолинейная зависимость между выходами 1,1,1,3-тетрахлоргептана и коническими углами Θ фосфинов в металлокомплексах, что может говорить о вкладе стерического фактора в активность катализатора (таблица 4).

3. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ (I) В РЕАКЦИЯХ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ПОЛИГАЛОГЕНАЛКАНОВ К ОЛЕФИНАМ.

Соединения меди вызывают интерес исследователей как активные и недорогие катализаторы реакции Хараши и родственных процессов. Анализ литературных данных показывает, что ранее исследовался ограниченный набор медных катализаторов: галогениды меди (Bras J., 2002), комплексы с бипиридилом (Matyjaszewski K., 2001), трис(трифенилфосфин)хлоромедь (Tarkhanova I.G., 2001). Таким образом, по причине того, что фосфиновые комплексы меди уже были изучены, они не являлись объектом исследования в данной работе.

В 2002 году на кафедре ВМиЭОС Казанского государственного университета М.Г. Бабашкиной из исследовательской группы профессора Н.Г. Забирова впервые был синтезирован ряд комплексов одновалентной меди, содержащих N-тиофосфорилированные тиомочевины и тиоамиды в качестве лигандов (рис. 5).

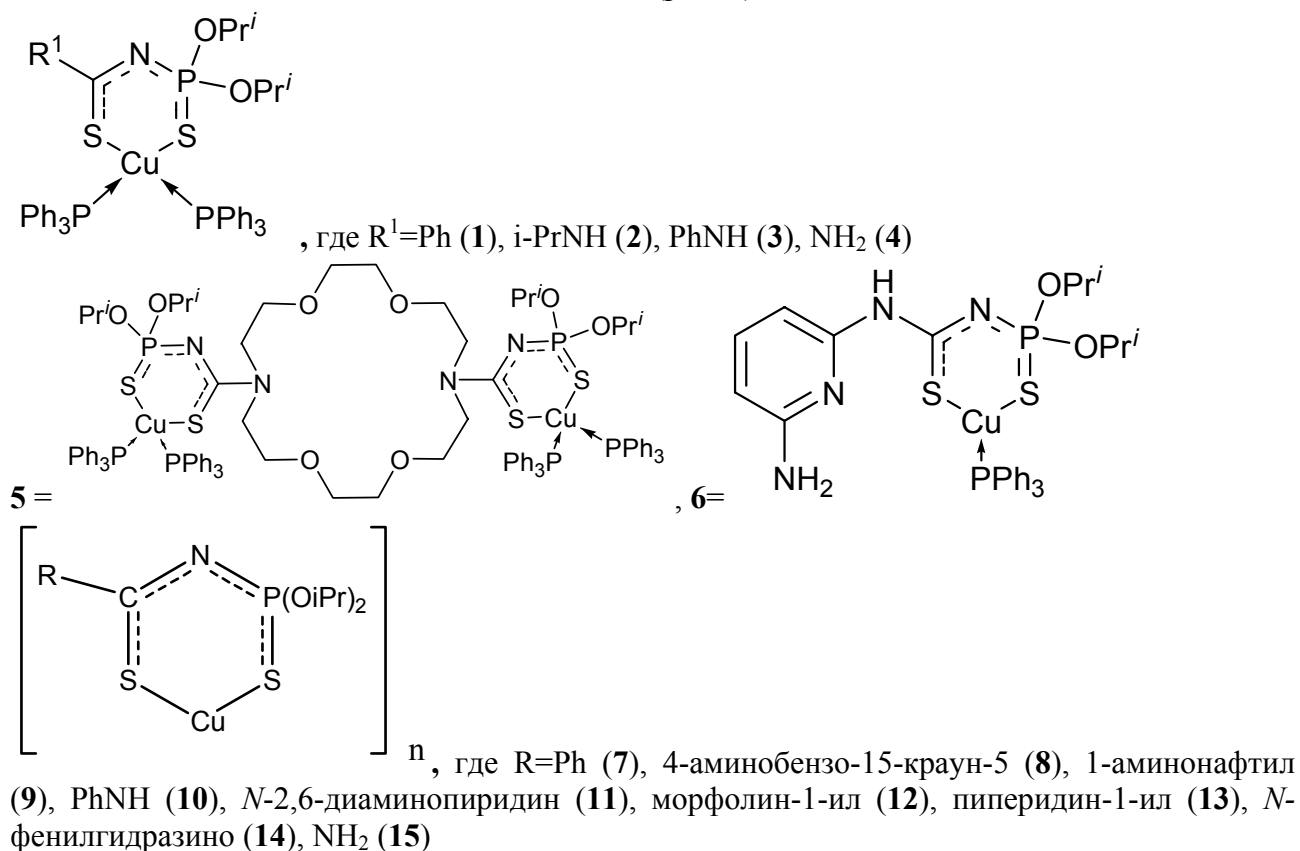


Рис. 5. Моно- и полиядерные комплексы меди(I) с N-тиофосфорилированными тиомочевинами и тиоамидами в качестве лигандов.

Нами была обнаружена каталитическая активность данных комплексов в реакции присоединения по Харашу. Интересно, что тонкая “настройка” активности данных катализаторов может осуществляться за счет варьирования заместителей при атоме фосфора или углерода либо за счет варьирования природы гетероатома, в качестве которого могут выступать O, S или Se (в данной работе исследованы комплексы, где в качестве гетероатома выступает сера).

Присоединение полигалогенметанов к олефинам и реакция полимеризации стирола в присутствии мооядерных комплексов меди (I) с N-тиофосфорилированными тиомочевинами и тиамидами.

В качестве модельной нами была выбрана реакция присоединения тетрахлорметана к 1-гексену. Для платиновых комплексов необходимым условием было наличие в системе соразтворителя (ацетонитрила). В этом плане более липофильные комплексы меди (I) с N-тиофосфорилированными тиомочевинами и тиамидами имеют явное преимущество, поскольку позволяют упростить состав реакционной смеси, исключив из нее соразтворитель.

Кроме того, при использовании медных комплексов нам удалось понизить температуру проведения реакции с 120⁰С (для комплексов платины(II)) до 100⁰С при сохранении примерно одинаковой активности, что также является преимуществом данного типа катализаторов.

Нами было обнаружено, что исследуемые комплексы меди(I) катализируют процесс, образуя в качестве основного продукта 1,1,1,3-тетрахлоргептан. Данные по активности комплексов представлены в таблице 5.

Таблица 5. Константы скорости и начальные скорости W_0 реакции присоединения CCl_4 к 1-гексену в присутствии мооядерных комплексов Cu (I) (CCl_4 : 1-гексен = 1.3:1 по молям, $C_{Cu} = 4.2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $t = 100^0C$, вакуумная дегазация).

Катализатор	$k \cdot 10^{-4}$, $л^3 \cdot с^{-1} \cdot моль^{-3}$	$W_0 \cdot 10^5$ ^a , $моль \cdot л^{-1} \cdot с^{-1}$
1	1.3±0.09	0.55±0.04
2	6.4±0.4	2.7±0.19
3	9.3±0.65	3.9±0.3
4	3.3±0.2	1.4±0.09
5	11.9±0.8	5.0±0.35
6	20.7±1.4	8.7±0.6
Cu(PPh ₃) ₃ I	-	0.51±0.04
Cu(PPh ₃) ₂ (NO ₃)	-	0.4±0.03
без катализатора	-	0.0018±0.0001

^a При определении начальной скорости реакции конверсия 1-гексена не превышала 1%.

Как видно из таблицы 5, скорость реакции в присутствии исследуемых комплексов превышает скорость некаталитической реакции на три порядка (по этой причине при дальнейших исследованиях кинетики реакции влияние некаталитического процесса нами не учитывалось) и на порядок – скорость реакции в присутствии часто используемых в качестве катализаторов реакции Хараша комплексов Cu(PPh₃)₃I и Cu(PPh₃)₂(NO₃). И в первом приближении можно говорить о том, что реакция протекает быстрее в случае присутствия акцепторных заместителей R¹ (рис.5) в составе лиганда.

Изучаемые катализаторы стабильны в течение эксперимента. В спектрах ЯМР ³¹P твердых остатков, выделенных из реакционных смесей, сохраняются сигналы исходных комплексов при -1 – 1 м.д. (PPh₃) и 52–56 м.д. (N-тиоациламидо(тио)фосфатная группа).

Изученные нами каталитические системы на основе мооядерных комплексов меди (I) показали высокую хемоселективность. По данным хромато-масс-спектрометрии содержание побочных продуктов (продукты “антимарковниковского присоединения” и метатезиса связей C-H алкена и C-Cl связей тетрахлорметана) составило менее 1% по сравнению с основным продуктом присоединения 1,1,1,3-тетрахлоргептаном (после 10.5 часов термостатирования при t=100⁰С).

Изучаемые комплексы меди (I) с N-тиофосфорилированными тиомочевинами и тиоамидами были также исследованы на предмет стереоселективности присоединения тетрахлорметана к циклогексену. Однако во всех случаях стереоселективность оказалась низкой: цис- и транс-изомеры 1-трихлорметил-2-хлорциклогексана образуются почти в равных количествах. Только в случае пространственно более загруженного комплекса **5** наблюдается некоторое предпочтение в пользу транс-изомера (1.44:1). Это, возможно, свидетельствует о том, что в ходе каталитического цикла в данном случае осуществляется координация алкена с атомом меди(I).

Нас интересовала возможность препаративного использования реакции. Был получен синтетически значимый результат: выход 1,1,1,3-тетрахлоргептана (по 1-гексену) в присутствии комплексов **1** и **5** с добавкой прокаленного карбоната калия при 120°C за 10.5 часов составил 86.6 и 91.0 % соответственно (таблица 6).

Таблица 6. Выходы 1,1,1,3-тетрахлоргептана в присутствии моноядерных комплексов Cu(I) за 10.5 часов (CCl₄ : 1-гексен = 1.3:1 по молям, C_{Cu} = 4.2*10⁻³ моль/л, вакуумная дегазация).

Катализатор	Выход, %	
	100 ⁰ C	120 ⁰ C
комплекс 1	8.8	32.2
комплекс 1 +K ₂ CO ₃	13.6	86.6
комплекс 2	8.4	24.0
комплекс 2 +K ₂ CO ₃	53.5	66.1
комплекс 3	8.9	35.6
комплекс 3 +K ₂ CO ₃	39.8	77.5
комплекс 4	22.8	37.4
комплекс 4 +K ₂ CO ₃	51.3	59.5
комплекс 5	25.5	57.2
комплекс 5 +K ₂ CO ₃	32.4	91
комплекс 6	19	40.9
комплекс 6 + K ₂ CO ₃	37.4	55.6
без катализатора	0.006	0.5
CuCl(PPh ₃) ₃ ^a	-	46
Cu(PPh ₃) ₂ (NO ₃) ^a	-	38
Fe(C ₅ H ₅) ₂ ^a	-	43
<i>цис</i> -PtCl ₂ (PPh ₃) ₂ ^a	-	13
RhCl(PPh ₃) ₃ ^a	-	12

^aУсловия проведения реакции: CCl₄ : 1-гексен : CH₃CN = 1.3:1:2.4 по молям.

Для выяснения механизма реакции были определены порядки по реагентам. Был найден второй порядок по тетрахлорметану, первый – по 1-гексену и первый – по металлокомплексу **3**.

Было обнаружено, что добавки бензохинона и йода ингибируют реакцию, что может свидетельствовать о ее радикальном характере.

Полученные кинетические данные позволяют предположить в данном случае механизм, близкий к механизму редокс-катализа (Asscher M., 1963).

Второй порядок по тетрахлорметану, упоминающийся нами ранее, может быть обусловлен уменьшением селективности реакции при низких концентрациях тетрахлорметана, что может приводить к формальному увеличению порядка по CCl_4 .

Механизм редокс-катализа предполагает нулевой порядок по алкену. Получившийся у нас первый порядок может быть объяснен тем, что 1-гексен принимает участие в формировании активной формы катализатора. В литературе для реакции Хараши с участием комплексов рутения(II), уже был предложен механизм, учитывающий участие алкена в каталитическом цикле (Гасанов Р.Г., 1997).

Дополнительным доказательством реализации механизма редокс-катализа является обнаружение гексахлорэтана (продукт димеризации трихлорметильного радикала) в реакционных смесях (зафиксирован методом хромато-масс-спектрометрии в отсутствие алкена).

Таким образом, проанализировав полученные кинетические данные, можно предположить близкий к механизму редокс-катализа каталитический цикл реакции присоединения тетрахлорметана к 1-гексену в присутствии комплекса **3**. В ходе каталитического цикла из координационной сферы исходного медного комплекса элиминирует трифенилфосфин; при этом образуется 16-электронный медный комплекс. Освободившееся место может занять находящийся в большей по сравнению с фосфином концентрации алкен. Таким образом, как мы считаем, образуется активная форма катализатора, которая затем участвует в образовании трихлорметильного радикала; при этом степень окисления меди увеличивается. Затем трихлорметильный радикал присоединяется по двойной связи и образующийся радикал-аддукт отнимает атом хлора от окисленной формы меди. И наконец, образуется продукт и регенерируется катализатор.

В последнее десятилетие интерес исследователей вызывает процесс «управляемой» (в плане молекулярно-массового распределения) полимеризации, осуществляемой в присутствии иницирующих систем на основе соединений меди (I) (Matyjaszewski K., 2001). Ключевой стадией этого процесса так же, как и в реакции Хараши, является отрыв атома галогена от инициатора комплексом металла.

Нами была выявлена способность комплексов Cu(I) с N-тиофосфорилированными тиомочевинами и тиоамидами участвовать в образовании полистирола с низкой степенью полидисперсности, что может найти применение в материаловедении и медицине (таблица 7).

Таблица 7. Характеристики полистирола, полученного в присутствии комплекса **1** за 8 часов при $t=110^\circ\text{C}$.

инициатор	молярное соотношение стирол:иниц:кат.	выход полистирола, %	M_w	степень полидисперсности, M_w/M_n
$(\text{CH}_3)_2\text{CHBr}$	100:1:1	9	61700	1.02
PhCH_2Br	100:1:1	29	35500	1.08
PhCH_2Br	100:2:1	47	53300	1.05
CCl_4	100:2:1	77	38300	1.21

Из таблицы 7 видно, что наиболее оптимальным инициатором в плане получения высокого выхода полистирола является тетрахлорметан.

Присоединение тетрахлорметана к олефинам, катализируемое полиядерными комплексами меди (I) с N-тиофосфорилированными тиомочевинами и тиоамидами в качестве лигандов.

Было обнаружено, что исследуемые полиядерные комплексы меди(I) проявляют высокую каталитическую активность в реакции присоединения тетрахлорметана к 1-гексену. Начальные скорости реакции присоединения в их присутствии на три порядка выше

скорости некаталитической реакции. Данные по активности комплексов представлены в таблице 8.

Таблица 8. Константы скорости и начальные скорости W_0 реакции присоединения CCl_4 к 1-гексену в присутствии полиядерных комплексов Cu (I) (CCl_4 :1-гексен = 1.3:1 по молям, $[Cu]=4.2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $t = 100^\circ C$, вакуумная дегазация).

Катализатор	k , $л \cdot с^{-1} \cdot моль^{-1}$	$W_0 \cdot 10^{5a}$, $моль \cdot л^{-1} \cdot с^{-1}$
7	0.7 ± 0.05	1.5 ± 0.1
8	1.4 ± 0.1	2.9 ± 0.2
9	0.6 ± 0.04	1.3 ± 0.09
10	0.6 ± 0.04	1.3 ± 0.09
11	1.19 ± 0.08	2.5 ± 0.18
12	1.24 ± 0.09	2.6 ± 0.18
13	1.38 ± 0.1	2.9 ± 0.2
14	1.8 ± 0.13	3.7 ± 0.26
15	1.5 ± 0.11	3.1 ± 0.22
без катализатора	-	0.0018 ± 0.0001

^aКомплексы стабильны в течение эксперимента.

Если сравнивать между собой моно- и полиядерные комплексы меди с N-тиофосфорилированными тиомочевинами и тиоамидами, то видно, что начальные скорости в первом случае несколько выше. Более низкая каталитическая активность полиядерных комплексов, возможно, связана с тем, что не все атомы меди в данном случае выступают в качестве каталитического центра.

Каталитические системы на основе полиядерных комплексов меди(I) показали высокую хемоселективность. По данным хромато-масс-спектрометрии содержание побочных продуктов составило менее 1% по сравнению с основным продуктом присоединения 1,1,1,3-тетрахлоргептаном.

Стереоселективность в реакции присоединения тетрачлорметана к циклогексену так же, как и в случае моноядерных комплексов оказалась низкой.

Нас интересовала возможность получения препаративного результата. Был получен выход 1,1,1,3-тетрахлоргептана в 57 % в присутствии комплекса **8** с добавкой карбоната калия при $120^\circ C$ за 10.5 часов (таблица 9).

Известно, что каталитическая активность металлокомплексов в различных процессах, протекающих с гомолизом связи C-Hal, может возрастать при использовании добавок нуклеофилов (спиртов, аминов и других; Гасанов Р.Г., 1997).

Нас интересовало, нельзя ли повысить скорость реакции и, следовательно, выход целевого продукта введением таких нуклеофилов в исследуемые реакционные системы на основе полиядерных медных комплексов (результаты исследования представлены в таблице 10).

Как видно из таблицы 10, наибольшая скорость достигается в присутствии 2,5-диметилпиридина (при этом хемоселективность каталитической системы сохраняется). Более того, обнаружено, что в присутствии комплекса **7** и 2,6-диметилпиридина реакция протекает при комнатной температуре, а выход основного продукта присоединения уже при $60^\circ C$ за 10.5 часов достигает 100%.

Каталитическая система на основании комплекса **7** с добавкой пиридина была исследована методами ЯМР и элементного анализа. На основании полученных данных и сопоставления с литературой (Гасанов Р.Г., 1997) мы предполагаем, что данная каталитическая система состоит из моноядерного комплекса меди (I) с N – тиофосфорилированным тиоамидом и сокатализатором в качестве лигандов и комплекса двухвалентной меди состава $CuCl_2(пиридин)_2$.

Таблица 9. Выходы 1,1,1,3-тетрахлоргептана в присутствии полядерных комплексов Cu(I) за 10.5 часов (CCl_4 : 1-гексен = 1.3:1 по молям, $\text{C}_{\text{Cu}}=4.2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, вакуумная дегазация).

Катализатор	Выход, %	
	100 ⁰ С	120 ⁰ С
комплекс 7	2.9	22.5
комплекс 7 +K ₂ CO ₃	7.9	27.9
комплекс 8	44.5	45
комплекс 8 +K ₂ CO ₃	53.8	57
комплекс 9	1.6	2.1
комплекс 9 +K ₂ CO ₃	16.5	35.5
комплекс 10	2.5	7.8
комплекс 10 +K ₂ CO ₃	32.2	36.4
комплекс 11	3.1	34
комплекс 11 +K ₂ CO ₃	7.3	48.9
комплекс 12	6.1	6.3
комплекс 12 +K ₂ CO ₃	14.2	22.6
комплекс 13	11.3	7.8
комплекс 13 +K ₂ CO ₃	11.7	12.1
комплекс 14	4.4	23.6
комплекс 14 +K ₂ CO ₃	8.8	24.3
комплекс 15	11.3	23.2
комплекс 15 +K ₂ CO ₃	11.8	45.7
без катализатора	0.006	0.5

Таблица 10. Начальные скорости W_0 реакции присоединения CCl_4 к 1-гексену в присутствии полядерных комплексов Cu (I) и сокатализаторов (CCl_4 :1-гексен:сокатализатор = 1.3:1:2.4 по молям, $\text{C}_{\text{Cu}}=4.2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $t = 100^0\text{C}$, вакуумная дегазация).

металлокомплекс	сокатализатор	β	$W_0 \cdot 10^5$, моль*л ⁻¹ *с ⁻¹
7	-	-	1.5±0.1
	тетрагидрофуран	0.48	2.1±0.15
	ацетонитрил	0.33	1.9±0.13
	метанол	0.47	15.4±1.08
	2,6- диметилпиридин	0.62	293.8±20.6
11	-	-	2.5±0.18
	тетрагидрофуран	0.48	3.4±0.17
	этанол	0.48	24.2±1.7
	метанол	0.47	24.4±1.7
	пиридин	0.52	60.2±4.2
	3-метилпиридин	0.54	86.4±6.05
	2-пропанол	0.56	100.6±7.04
	2,6- диметилпиридин	0.62	269.9±18.9

Для объяснения возрастания каталитического эффекта при введении в реакционную систему нуклеофилов мы попробовали сопоставить между собой начальные скорости реакции в присутствии комплекса **11** и сокатализаторов и основность использованных нуклеофилов. В качестве характеристики основности был выбран параметр β , обозначающий электронодонорность (один из членов линейного многопараметрового корреляционного уравнения, описывающего растворимость органических соединений в воде; значения взяты из литературы (Abraham M.H., 1994). При этом была получена линейная зависимость между начальной скоростью реакции в присутствии добавок нуклеофилов как параметром каталитической активности и протонноакцепторной способностью вводимых в реакционную систему сокатализаторов (табл. 10, рис.6). На основании этого факта можно предположить, что основность вводимых нуклеофилов связана с их способностью формировать и стабилизировать образующуюся каталитическую систему.

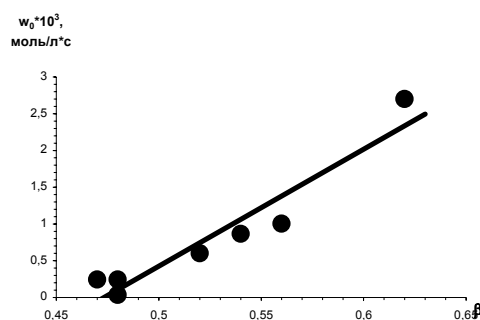


Рис. 6. Сопоставление основности нуклеофилов и начальной скорости реакции в присутствии комплекса **11** и сокатализаторов ($R=0.95$).

При изучении механизма реакции присоединения тетрахлорметана к 1-гексену в присутствии полиядерных медных комплексов был найден первый порядок по катализатору **12**, первый порядок по тетрахлорметану и нулевой порядок по 1-гексену.

Обнаружено, что скорость реакции падает в присутствии ингибиторов радикальных реакций, что, очевидно, свидетельствует о ее радикальном характере.

Таким образом, полученные кинетические данные предположительно указывают на реализацию в реакции классического механизма редокс-катализа.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1) Выявлена каталитическая активность и селективность комплексов двухвалентной платины в реакциях присоединения полигалогенметанов к олефинам. Достигнут препаративный результат: выход 1,1,1,3-тетрахлоргептана в присутствии дихлоридного трифенилфосфинового комплекса платины (II) с добавкой карбоната калия и межфазного переносчика 18-Краун-6 при 120°C за 10.5 часов составил 90 %.

2) Показано, что механизм реакции присоединения по Харашу в присутствии *цис*- $\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ соответствует известному механизму редокс-катализа, включающего образование трихлорметильного радикала.

3) Выявлена зависимость активности катализаторов на основе комплексов платины (II), палладия (II) и родия (I) от концентрации гексахлорэтана в реакционных смесях и конических углов Θ фосфиновых лигандов.

4) Обнаружена каталитическая активность, а также регио- и хемоселективность моно- и полиядерных комплексов меди(I) с N-тиофосфорилированными тиомочевинами и тиоамидами в реакции присоединения тетрахлорметана к олефинам и реакции полимеризации стирола. Получен синтетически значимый результат: выходы 1,1,1,3-

тетрахлоргептана в присутствии комплексов **1** и **5** с добавкой прокаленного карбоната калия при 120°C за 10.5 часов составили 90%.

5) Выявлено влияние нуклеофилов на каталитическую активность полиядерных комплексов Cu(I); разработана уникальная каталитическая система на основе полиядерных медных комплексов с добавками 2,6-диметилпиридина, позволяющая осуществлять присоединение тетрахлорметана к неактивированным субстратам при 20-60°C. Обнаружена зависимость между каталитической активностью полиядерных медных комплексов в присутствии добавок нуклеофилов и основностью вводимых в реакционную систему сокатализаторов.

6) Определены кинетические параметры реакции присоединения тетрахлорметана к 1-гексену и циклогексену в присутствии комплексов меди(I) с N-тиофосфорилированными тиомочевинами и тиоамидами **3** и **12**. Полученные данные указывают на реализацию в реакции классического механизма редокс-катализа.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

1. Зазыбин А.Г. Присоединение тетрахлорметана к алкенам, катализируемое комплексами платины (II) / А.Г. Зазыбин, Ю.Р. Хуснутдинова, О.Л. Осипова, Б.Н. Соломонов // Ж. Общ. Хим. – 2005. – Т. 75. – № 5. – С. 778-782.
2. Zazybin A.G. Addition of tetrachloromethane to alkenes catalyzed by copper(I) complexes with N-thioacylamidothiophosphate ligands / A.G. Zazybin, O.L. Osipova, U.R. Khusnutdinova, I.V. Aristov, B.N. Solomonov, F.D. Sokolov, M.G. Babashkina, N.G. Zabiroy // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2006. – V. 253. – I 1-2. – P. 234–238.
3. Осипова О.Л. Кинетика реакции присоединения тетрахлорметана к алкенам, катализируемой комплексами платины (II) / О.Л. Осипова // Сборник тезисов IV Научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов НОЦ КГУ "Материалы и технологии XXI века". - Казань, 2004. - С. 61.
4. Zazybin A.G. CCl₄ addition to olefins and polymerization reactions in the presence of copper(I) and platinum(II) complexes / A.G. Zazybin, Y.R. Khusnutdinova, O.L. Osipova, O.V. Ohotnikova, B.N. Solomonov, F.D. Sokolov, A.Y. Verat, M.G. Babashkina, N.G. Zabiroy, R.A. Cherkasov // Book of abstracts 14th International symposium on homogeneous catalysis. - Munich, 2004.- P. 67.
5. Кутырева М.П. Электрохимическое исследование комплексов платины (II) / М.П. Кутырева, О.Л. Осипова, А.Г.Зазыбин // Сборник тезисов Международной конференции «Физико-химические основы новейших технологий XXI века». – Москва, 2005. – С. 247.
6. Osipova O.L. Homogeneous and heterogeneous catalysis of tetrachloromethane to alkenes addition in the presence of platinum (II) complexes / O.L. Osipova, A.G. Zazybin, V.G. Shtyrlin, R.R. Garipov, B.N. Solomonov // Book of abstracts International symposium on relations between homogeneous and heterogeneous catalysis. – Florence, 2005. – P. 181.
7. Zazybin A.G. New copper(I) and platinum(II) catalysts of tetrachloromethane to alkenes addition / A.G. Zazybin, O.L. Osipova, I.V. Aristov, B.N. Solomonov // Book of abstracts International conference “Methodologies and techniques in organic chemistry: sustainable development in a secure environment”. – Siena, 2005. - P. 25.
8. Осипова О.Л. Реакция присоединения тетрахлорметана к алкенам в присутствии N-тиоациламидотиофосфатных комплексов меди(I) / О.Л. Осипова, А.Г. Зазыбин, И.В. Аристов, Б.Н. Соломонов, М.Г. Бабашкина, Ф.Д. Соколов, Н.Г. Забиroy, Р.А. Черкасов // Сборник трудов IV Международной конференции молодых ученых по органической химии. - Санкт-Петербург, 2005. – С. 203.
9. Osipova O.L. CCl₄ addition to 1-hexene in the presence of copper(I) complexes with N-thioacylamidothiophosphates / O.L. Osipova, A.G. Zazybin, I.V. Aristov, B.N. Solomonov, F.D. Sokolov, M.G. Babashkina, N.G. Zabiroy, R.A. Cherkasov // Book of abstracts XIV Conference on the chemistry of phosphorus compounds. – Kazan, 2005. – P. 113.

10. Sokolov F.D. Polynuclear N-thioacylamidothiophosphate complexes as a basis for the preorganized complexing agents creation / F.D. Sokolov, M.G. Babashkina, N.G. Zabirov, B.I. Khairutdinov, O.L. Osipova, D.B. Krivolapov, I.A. Litvinov, R.A. Cherkasov // Book of abstracts XIV Conference on the chemistry of phosphorus compounds. – Kazan, 2005. – P. 20.
11. Babashkina M.G. Structure and properties of N- thiophosphorylated thiourea and thiosemicarbazide complexes with Cu^+ and $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2]^+$ cations / M.G. Babashkina, F.D. Sokolov, N.G. Zabirov, B.I. Khairutdinov, O.L. Osipova, D.B. Krivolapov, I.A. Litvinov, R.A. Cherkasov // Book of abstracts XIV Conference on the chemistry of phosphorus compounds. – Kazan, 2005. – P. 14.
12. Осипова О.Л. Реакция присоединения тетрахлорметана к алкенам в присутствии N-тиоациламидотиофосфатных комплексов меди (II) / О.Л. Осипова, А.Г. Зазыбин, Б.Н. Соломонов, М.Г. Бабашкина, Ф.Д. Соколов, Н.Г. Забиров, Р.А. Черкасов // Сборник трудов VIII Молодёжной школы-конференции по органической химии. – Казань, 2005. – С. 111.